

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 2 日 (02.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/55468 A1

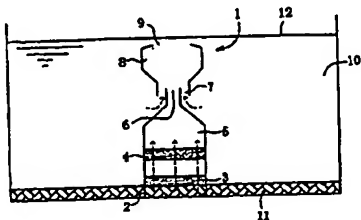
- (51) 国際特許分類: C23C 2/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00538
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 26 日 (26.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-16554 2000 年 1 月 26 日 (26.01.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ガルバ興業三原工場 (KABUSHIKI KAISHA GALVA
KOGYO MIHARA KOJYO) [JP/JP]; 〒729-0473 広島
県三原市沼田西町小原柚樹街73番46 Hiroshima (JP).
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 篠原聖子 (SHINOHARA, Kiyoko) [JP/JP]; 〒
335-0031 埼玉県戸田市美女木7-19-29 桜ハイツ101
Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 半田一夫
(HANDA, Kazuo) [JP/JP]; 〒729-0412 広島県豊田郡
本郷町本郷5112-5 Hiroshima (JP). 村上慶弘 (MU-
RAKAMI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒723-0131 広島県三原
- (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本
鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING BOTTOM DROSS IN HOT DIP GALVANIZING BATH

(54) 発明の名称: 熔融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去方法および装置



a bottom dross deposited in the bottom portion of a hot dip galvanizing bath with good efficiency, while keeping the composition of the bath almost constant.

(57) Abstract: A method for removing a bottom dross in a hot dip galvanizing bath, which comprises providing a cylindrical device having openings in its top portion and bottom portion, a means for blowing bubbles in its bottom portion and an ingot containing metallic aluminum in its middle portion, immersing the cylindrical device in the hot dip galvanizing bath in a transferable manner, feeding bubbles by the above means and blowing the bubbles toward the bottom dross, to thereby float the ingot up in the device together with bubbles, reacting the bottom dross floated up with the ingot containing metallic aluminum, to thereby convert it into a top dross and further float it up, and removing the top dross. The method can be employed for removing

[続葉有]



(57) 要約:

溶融亜鉛メッキ浴槽の底部に堆積する塊状のボトムドロスを、メッキ浴液組成をほとんど変化させず、効率的に除去する方法および装置を提供する。

頂部及び底部に開口部、底部に気泡吹き込み手段、中段部に金属アルミニウム含有インゴットを有する筒状体装置を、亜鉛メッキ浴槽中に移動可能に浸漬し、前記気泡吹き込み手段により気泡を発生させてボトムドロスに対して気泡を吹き込み、該ボトムドロスを気泡とともに装置内を浮上させ、該浮上させたボトムドロスを金属アルミニウム含有インゴットと反応させてトップドロスに転換して浮上させ、浮上したトップドロスを取り除く。

明細書

溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去方法および装置

技術分野

本発明は、主としてバッチ処理方式の溶融亜鉛メッキ浴槽において、その底部に堆積する塊状のボトムドロスをトップドロスとして効率よく除去し、また、ボトムドロスの除去の前後で溶融亜鉛メッキ浴液の組成をほとんど変化させることなく、適正な浴液組成の保持を可能にする溶融亜鉛メッキ浴槽におけるボトムドロスの除去方法および装置に関する。

背景技術

亜鉛メッキは、トタンを含む各種の鉄製品などの防食を目的として広く利用されており、溶融した亜鉛金属浴槽中に防食すべき鉄製品などを浸漬してその表面を亜鉛金属で被覆するものである。近年の亜鉛メッキ浴には、メッキ処理後の表面光沢を安定させるために、メッキ浴中にアルミニウムなどの微量の金属が溶解されているが、亜鉛メッキの全過程を通じて、かかる微量の金属の濃度を所定の濃度に維持することが必要とされる。例えば、通常の亜鉛メッキの場合、アルミニウムのメッキ浴中の濃度は20～80ppm程度であり、また高濃度アルミニウム亜鉛メッキ浴の場合には、3～7%程度に維持することがメッキされた製品の仕上がり表面状態の品質上必要とされる。

一方で、上記の鋼版及び鋼材の溶融亜鉛メッキ作業の際、溶融亜鉛メッキ浴槽中に溶出した鉄(Fe)は亜鉛(Zn)と反応し、 $FeZn_7$ のような合金である所謂ドロスを生成する。かかるドロスは主成分が亜鉛で、その他に少量の鉄とアルミニウムを含有しているものであり、メッキ浴中で浮遊し、時間の経過とともに徐々に成長する。これらのドロスとして生成される合金は、亜鉛、鉄、アルミニウムの含有比率によって比重が異なり、亜鉛より低比重のものはその一部は浴中に浮遊するとともに、トップドロス(Fe_2Al_5)として浴面に浮上する。

他方、亜鉛よりも高比重のものはボトムドロス (FeZn_7) となり、一部が固形化して塊状になり、亜鉛浴槽の底部に数 cm ～ 数十 cm の厚みに堆積する。

上記の浮遊ドロスは、メッキ作業を施す鋼板や鋼材の表面に付着することにより、亜鉛メッキ製品の著しい品質の低下、かかる付着を避けるためにメッキの作業速度を遅くすることによる生産性の低下及びメッキ不良品の再処理による製造コストの上昇をもたらす。また、ボトムドロスは、その一部は浮遊して上記のような弊害をもたらし、かつ、亜鉛メッキ浴槽の底部に堆積した、塊状の大量のドロス中には亜鉛金属が含まれるため、時間と費用のかかる人的作業による定期的なドロスの除去を行わざるを得なかった。このため、メッキ浴槽の操業停止やドロス除去の危険作業の発生、ドロス除去後のメッキ浴面調整のための亜鉛補給、除去したドロスの低引き取り価額による亜鉛地金の損失など、生産性やコスト等の観点から種々の弊害を招来する原因となる。

これらのドロスによる弊害を減じるための対策として、例えば特開昭 50-59218 号公報には、溶融亜鉛メッキ浴中にアルミニウムの粉末やアルミニウム塩又は純アルミニウムを添加してドロス中のアルミニウム濃度を上昇させ、これによって比重が低下したドロスをメッキ浴表面に浮上させ、浮上したドロスを人為的に取り除く方法が提案されている。

しかし、上記のような溶融亜鉛メッキ浴中にアルミニウムを添加してドロスを浮上分離する方法による場合、メッキ浴液中に浮遊するドロスは比較的容易に除去できるものの、メッキ浴液における局部的又は急激的な組成変化をもたらすとともに、以下のようにボトムドロスの除去するための有効な手段とは到底なり得なかった。即ち、ボトムドロス中のアルミニウム含有量を上昇させて、その比重の減少により浴面に浮上させるには、大量のアルミニウムを投入してメッキ浴液全体のアルミニウムの濃度を大幅に変化させる必要がある。しかし、それでもメッキ浴の底部に堆積する固形化し、塊状の大量のボトムドロスの浮上を図るにはなお不十分であり、このような手段ではボトムドロスを除去することは実質上極めて困難である。

更に、上記メッキ浴中にアルミニウムを添加する方法では、メッキ浴に対して

アルミニウムを投入した後のメッキ浴液の混合攪拌が不十分な場合には、過渡的に浴中の浮遊ドロスが増加し、かかる浮遊ドロスはメッキ製品に付着することになって、メッキ製品の品質を一層低下させることになる。

上記の他の先行技術として、例えば、特開昭56-77373号公報、特開昭63-274650号公報、特開平1-147047号公報、特開平2-34761号公報には、ドロスを分離するための大掛かりな処理装置をメッキ浴槽とは別に固定的に設置する提案がなされている。しかしながら、これらの大掛かりな処理槽や装置も、浮遊ドロスはともかく、メッキ浴の底部に堆積する固形化し、塊状化した大量のボトムドロスの除去については有効な除去手段ではない。このため、熔融亜鉛メッキ浴槽における特にボトムドロスの除去は依然としてたいへんな労力と危険を伴う人的な作業に依存せざるを得ないのが現状である。

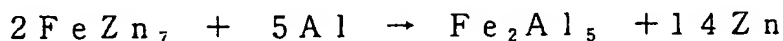
本発明の目的は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、簡便な構造で且つ低コストで、メッキ浴の底部に堆積する固形化した塊状のボトムドロスをそのまま除去するのではなく、トップドロスに変えて効率的に除去することを可能にするとともに、熔融亜鉛メッキ浴槽における浴液組成を実質上ほとんど変化させることなく実施でき、この結果、労力と危険を伴うボトムドロス除去のための人的作業を大きく軽減し、また、熔融亜鉛メッキ浴液の組成は大きく変化せず、メッキ作業を再開する場合もメッキ浴液に対して特別な処理の必要のない熔融亜鉛メッキ浴槽におけるボトムドロスの除去方法および装置を提供することにある。

発明の開示

本発明は、下記するように、特定の機能と簡便な構造を有する移動可能な筒状体からなる装置を使用し、これを熔融亜鉛メッキ浴槽中に浸漬し、連続的又は断続的に移動させてメッキ浴液を部分ごとに分けて処理するものである。

かかる本発明によれば、予想外のことに、筒状体装置内に設けた気泡吹き込み手段により発生した気泡を固形化した塊状のボトムドロスに吹きつけることにより、塊状のボトムドロスが徐々に崩壊して粉粒状化し、かかる粉状化物は気泡の

上昇とともに浮上することが判明した。同時に、本発明の筒状体装置内に保持された金属アルミニウム含有インゴットは、その融点がメッキ浴の温度よりも高温であり、メッキ浴液中で溶解することは到底予想されないが、上記気泡が存在した場合にはインゴットがメッキ浴液中に溶解し、上記浮上した粉粒状のボトムドロス(FeZn_7)と反応し、次の反応によりトップドロス(Fe_2Al_5)に変化することが判明した。



このようなボトムドロスからトップドロスへの転換により、メッキ浴槽の底部に堆積するボトムドロスはトップドロスとして容易に除去できることになる。また、本発明による処理は筒状体装置を移動させてメッキ浴液を部分ごとに行い、かつ好ましくは、筒状体装置の内外の液を循環させながら行うために、メッキ浴液中のアルミニウム濃度は、大きく変化することがないので、メッキ浴槽の再使用にあたって特別な処理を施す必要がないという利点を有する。

本発明は、上記のような新規な知見に基づき、特定の機能と簡便な構造を有する移動可能な筒状体からなる新規な装置及び該装置を使用したボトムドロスの除去を提供するものであり、以下の構成を有するものである。

(1) 溶融亜鉛メッキ浴槽中を連続的又は断続的に除去装置を移動させ、溶融亜鉛メッキ浴槽における、亜鉛と鉄との合金を主体とするボトムドロスを除去する方法において、上記除去装置は、頂部及び底部に開口部を有し、底部に気泡吹き込み手段を有し、中段部に金属アルミニウム含有インゴットを保持する筒状体からなっており、該除去装置を溶融亜鉛メッキ浴液中に浸漬し、前記気泡吹き込み手段により、前記ボトムドロスに対して気泡を吹き込んで該ボトムドロスを気泡とともに装置内を浮上させ、該浮上させたボトムドロスを金属アルミニウム含有インゴットと反応させて亜鉛とアルミニウムとの合金を主体とするトップドロスに転換して浮上させ、該浮上したトップドロスを取り除くことを特徴とする溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去方法。

(2) 前記筒状体装置の高さが、溶融亜鉛メッキ浴の深さよりも小さく、前記ボトムドロスから転換したトップドロスを含むメッキ浴液を筒状体装置の頂部の開

口部から熔融亜鉛メッキ溶液中に排出させ、循環させる上記（１）に記載のボトムドロスの除去方法。

（３）前記筒状体装置の高さが、熔融亜鉛メッキ浴の深さよりも大きく、前記ボトムドロスから転換したトップドロスを含むメッキ溶液を筒状体内に循環する上記（１）に記載のボトムドロスの除去方法。

（４）頂部及び底部に開口部を有し、底部に気泡吹き込み手段を有し、中段部に金属アルミニウム含有インゴットを保持する筒状体からなり、かかる筒状体を、熔融亜鉛メッキ溶液中に連続的又は断続的に移動可能に浸漬して配置し、前記気泡吹き込み手段により、亜鉛と鉄との合金を主体とするボトムドロスに対して気泡を吹き込み、該ボトムドロスを気泡とともに筒状内を浮上させ、該浮上させたボトムドロスを金属アルミニウム含有インゴットと反応させて亜鉛とアルミニウムとの合金を主体とするトップドロスに転換して浮上させ、浮上したトップドロスを取り除くようにしたことを特徴とする熔融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去装置。

（５）前記金属アルミニウム含有インゴットの上方の筒状体の中間部の横断面積が、下部及び上部における横断面積に比べて小さくなっており、該中間部の近傍に開口を有し、該開口からメッキ溶液が導入されるようにした上記（４）に記載の熔融亜鉛メッキ浴からボトムドロスの除去装置。

（６）前記気泡を発生する手段が、熔融亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する無機化合物１０～９０質量部と、熔融亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する含窒素有機化合物９０～１０質量部とを含む組成物である上記

（４）または（５）に記載の熔融亜鉛メッキ浴のボトムドロスの除去装置。

（７）前記組成物が熔融亜鉛メッキ浴にて消失しない被覆材料により、一部を露出して被覆されている上記（６）に記載の熔融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去装置。

以下、本発明の方法及び装置について、図面を参照しながらよりさらに詳しく説明する。

図面の簡単な説明

図１：本発明の溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスを除去する方法に使用される一例の装置の概要図。

図２：図１の装置を使用し、亜鉛メッキ槽をボトムドロスを除去する過程の概要図。

図３：比較的小型の亜鉛メッキ槽に適した本発明の別の一例の装置を使用してボトムドロスを除去する過程を示す概要図。

図４：実施例１における亜鉛メッキ溶液中のアルミニウム濃度分布を示すグラフ。

図５：実施例１の亜鉛メッキ浴槽におけるドロス汲み上げ回数、ドロス屑発生回数及び亜鉛原単位の推移を示すグラフ。

符号の説明

１：	除去装置	２：	頂部開口部
３：	気泡吹き込み手段	４：	金属アルミニウム保持部
５：	一次混合反応部	６：	二次混合反応部
７：	メッキ浴液吸い込み部	８：	三次混合反応部
９：	頂部開口部	１０：	メッキ浴液
１１：	ボトムドロス	１２：	トップドロス
２０：	外側壁	２１：	内部循環通路

発明を実施するための最良の形態

図１は、本発明の溶融亜鉛メッキ浴のボトムドロスを除去する方法を実施するために使用される装置の好ましい一つの例の概略断面図を示し、図２は、図１の装置を使用した亜鉛メッキ槽のボトムドロスを除去する過程を示す説明図である。

図１及び図２に示される装置１は、全体として、断面が円形又は多角形を有し、頂部及び底部に開口部を有する筒状体からなる。筒状体の横断面の径及び高さは、亜鉛メッキ槽の大きさによって決められる。装置１の内部には、亜鉛メッキ槽の底部に堆積するボトムドロス１１が浮上した場合の受入れ口となる底部の開口部

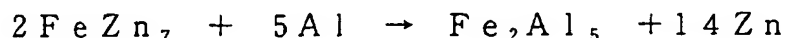
2、気泡を発生する気泡吹き込み手段3、金属アルミニウム含有インゴットを保持する金属アルミニウム保持部4、一次混合反応部5、二次混合反応部6、亜鉛メッキ浴液吸い込み部7、及び三次混合反応部8を有する。かかる装置は、メッキ浴槽中に移動可能に浸漬して配置され、装置が配置された区域のボトムドロスを除去する作業を行う。装置が配置された区域の除去作業を終了した段階または除去作業を行いながら、亜鉛メッキ浴槽中を連続的または断続的に別の区域に移動される。

上記装置1を使用してのボトムドロスを除去する作業を行う場合、まず、かかる装置1を、通常、亜鉛メッキ浴槽中に沈降させて配置する。この場合、装置1内には、その底部の開口部2、及び亜鉛メッキ浴液吸い込み部7が存在する場合には、該吸い込み部7からメッキ槽のメッキ浴液が侵入しメッキ浴液で充たされる。装置1の底部の側壁には、適宜の大きさの開口または切り欠き（図示されない。）が設けられ、かかる開口を通じてメッキ浴液が装置1とメッキ浴槽間を自由に流通できるようにされる。このようにして、装置1をメッキ浴槽中に沈降させて配置する場合、メッキ浴槽の底部には、通常、溶融亜鉛による腐食を防ぐために厚みが数cm〜約10cmの金属鉛溶融層が設けられており、ボトムドロス層はその上に堆積しているので、装置1の気泡吹き込み手段3は、メッキ浴槽の底部に堆積するボトムドロス層中に埋め込むようにされるか、またはボトムドロス層の下側に位置するようにされるのが好ましい。

かかる状態において、装置の気泡吹き込み手段3を作用させ、気泡をボトムドロス11の表面乃至その内部に吹き込むことにより、メッキ浴槽の底部に固形化し、塊状に堆積していたボトムドロスは、予想外のことに、時間とともに崩壊して粉粒状化する。粉粒状化したボトムドロスは、気泡の上昇とともに攪拌されながら装置内に浮上する。気泡吹き込み手段3は、気泡を発生させるガスを外部から送り込んで気泡を発生させる構造のものや、気泡の発生源であるガスボンベ等であってもよい。気泡を発生させるガスとしては、窒素、水素、水蒸気、炭酸ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、アンモニアなどの溶融亜鉛に対して不活性なものが好ましい。気泡吹き込み手段3から吹き込む気泡量は、過多の場合には、

気泡の装置 1 内の滞留時間が短くなり、十分な混合攪拌が行なわれずに装置 1 を通過してしまい、一方、過少の場合にはボトムドロスの吹き上げ不足や混合攪拌不足のために本発明の目的が達成不十分になるので適度の範囲に設定するのが好ましい。

気泡の吹き込みにより、装置 1 内に吹き上げられ、浮上する粉粒状化したボトムドロス 11 は、気泡により混合攪拌され、金属アルミニウム保持部 4 に到達する。かかる場合、この部分のアルミニウム濃度は、金属アルミニウム含有インゴットがメッキ浴液に溶解することにより高濃度に達しているため、次の反応により、ボトムドロス 11 からトップドロス (Fe_2Al_5) への転換が行われる。



金属アルミニウム保持部 4 に保持されている金属アルミニウム含有インゴットは、純粋なアルミニウム金属であってもよく、また、亜鉛とアルミニウムとの合金であってもよい。また、形状は棒状または粒状であってもよい。しかし、意外なことに、これらの金属、例えば、金属アルミニウムは、その融点が約 660°C であり、亜鉛メッキ浴槽の温度である約 440°C よりもかなり高く、通常ならば溶解することは考えられない。それにも拘らず、本発明では、気泡が存在した場合には、金属アルミニウム含有インゴットがメッキ浴液中に溶解し、上記反応が進行することが判明した。

金属アルミニウム保持部 4 における金属アルミニウムインゴットの量は、上記ボトムドロスに含まれる鉄分を上記の反応によりトップドロスに変えるのに必要な濃度のアルミニウムを供給するために、反応理論当量の好ましくは、 100% ~ 130% が使用される。さらに、アルミニウムインゴットの量は、メッキ浴におけるメッキの進行に伴うアルミニウムの減少を補給するための量を増加することができる。また、この場合のインゴットとして、亜鉛とアルミニウムとの合金を使用した場合には、合金中のアルミニウム金属の組成を変えることにより、その熔融温度を制御でき、また、熔融した場合に亜鉛メッキ浴中への金属亜鉛の補給を同時に行なえる。

上記反応により、その一部がトップドロスに変化したボトムドロスは、トップ

ドロスは元来比重が小さく、また、気泡のもたらす上昇流によって、装置の一次混合反応部 5 に達する。一次混合反応部 5 では、金属アルミニウム保持部 4 を通過することで更に高アルミニウム濃度になるため、浮上したボトムドロス 11 が、さらにアルミニウムと反応してトップドロスに変化する箇所である。

装置 1 の二次混合反応部 6 は、筒状体の横断面の径を絞って、高速かつ急激な混合攪拌を行なわせることにより、ボトムドロス 11 をさらにトップドロスに変化させる箇所である。この二次混合反応部 6 では、好ましくは、横断面の径を絞ることによるエジェクター効果により、図 1 及び図 2 に示されるように、メッキ浴液がメッキ浴液吸い込み部 7 から装置内に取り入れられる。

二次混合反応部 6 を通過したボトムドロス 11 を含んだ亜鉛メッキ浴液は、メッキ浴液吸い込み部 7 から取り入れられたメッキ浴液と混合され、さらにその上方に位置する三次混合反応部 8 に移動し、そこで、トップドロスへの反応をさらに進行させられる。三次混合反応部 8 で反応が十分に進行した後、メッキ浴液は、装置 1 の頂部開口部 9 から吐出され、亜鉛メッキ浴液 10 に戻される。頂部開口部 9 から吐出されたメッキ浴液は、メッキ浴液吸い込み部 7 から取り入れられたメッキ浴液と混合され、その中に含まれるアルミニウム濃度はかなり低下しているので、メッキ浴槽の液組成を大きく変えることはない。

また、三次混合反応部 8 にて得られるメッキ浴液には、反応により生じたトップドロスが含まれているが、これらのトップドロスは比重が小さいので、メッキ浴液の表面に生成と同時に浮上するので、容易に取り除くことができる。したがって、頂部開口部 9 から吐出され、メッキ浴槽に戻される液中には、ほとんど含まれておらず、メッキ槽の作業上問題の内程度にまで減少している。

上記のようにして、亜鉛メッキ槽中に配置し、その区域のボトムドロスを除去しながら、または除去が完了した後に、装置 1 は、亜鉛メッキ槽の別の部分に移動して、上記と同じような過程を通じて、その区域のボトムドロスを除去する。このようにして、最初に、装置 1 を亜鉛メッキ槽の一端部に配置し、順次メッキ槽を他端部に向かって移動させることにより、容易に亜鉛メッキ槽全体のボトムドロスを除去することができる。

図3は、比較的小型の亜鉛メッキ槽に対して適用する、本発明の別の一例のボトムドロス除去方法及び装置を示す。図3において、同じ番号の数値は、図1及び図2と同じものを示す。図3においても、装置1には、ボトムドロスの受入口となる底部開口部2、気泡を発生する気泡吹き込み手段3、金属アルミニウム含有インゴットを保持する金属アルミニウム保持部4が設けられているが、小型亜鉛メッキ浴槽のため、混合反応部は、一次混合反応部5のみが設けられる。

また、かかる図3の装置では、外側の壁20を有する二重壁となっており、反応を終了したメッキ浴液を上方から下方へ循環する循環経路21が設けられている。これは、小型メッキ槽の場合には、メッキ槽の液保有量が小さいため、液を内部循環することにより、装置内外のメッキ浴液のアルミニウム濃度差を小さくしてからメッキ浴槽に戻すことが好ましいためである。図3の装置でも、その底部側壁には、開口が設けられ、装置の内部とメッキ浴槽のメッキ液とは自由に流通するようにされている。

なお、本発明のボトムドロスの除去する方法及び装置において、気泡吹き込み手段として、熔融亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する無機化合物10～90質量部と、熔融亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する含窒素有機化合物である90～10質量部とを含む組成物を使用した場合には極めて有利であることが判明した。

かかる場合には、上記ボトムドロスの除去装置1に気泡を発生させるために外部からホースなどにガスを送り込む設備が不要で、装置内に簡便に収納させることができることはもちろん、この組成物より発生するガスは、無機化合物と含窒素有機化合物との組み合わせによって、発生させるガスの性質、時間当りの発生量および発生時間が好適に制御できるためである。

ここで使用される、亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する無機化合物とは、熱分解温度が好ましくは120℃以上であり、熱分解により、水、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、水蒸気などのガスを発生するものが好ましい。無機化合物の好ましい例として、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、またはカルシウムなどのアルカリ土類金属などの炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩、リン

酸塩または硝酸塩などが挙げられる。具体的な好ましい例としては、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム、塩化アンモニウムなどであり、またはそれらの結晶水をもった結晶物も挙げられる。これらは合成物でも天然物でもよく、また、単独、または混合物としても使用できる。

一方、本発明で使用される上記含窒素有機化合物は、熱分解温度が好ましくは120℃以上であり、窒素ガス、亜硝酸ガス、アンモニアガスなどの含窒素ガスを生成するものが好ましい。含窒素ガスは亜鉛メッキに対して不活性であるとともに、熔融亜鉛浴の表面を覆って、熔融亜鉛が空気と接触して酸化させるのを効果的に防止する役割を行う。かかる含窒素有機化合物の好ましい例としては、アゾ化合物、ヒドラジン化合物、ニトロソ化合物などが挙げられる。具体的な好ましい例としては、各種の化合物が挙げられるが、なかでも、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾジカルボンアミド、4, 4' - オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) などが挙げられる。これらは、通常、粉状、粒状物の形態で市販品として入手できる。

上記の無機化合物と含窒素有機化合物とは、本発明において、前者が10～90質量部と、後者が90～10質量部とを含む組成物として使用される。組成物中において前者の割合が上記範囲よりも小さいと発泡量が少なくなり、また上記範囲よりも大きいと発泡が急激で短時間になり、本発明の目的の達成が十分でなくなる。上記の範囲のなかでも、前者が25～75質量部と、後者が75～25質量部とを含む組成物が好ましく、特には前者が40～60質量部と、後者が40～60質量部とを含む組成物が特に好適である。

本発明では、気泡吹き込み手段として、上記の組成物を使用する場合、粒状混合物の形態で使用することもできるが、かかる組成物の粒状混合物を、必要に応じて石膏などの結合剤を混合して、水などの適宜の媒体を使用して混練して適宜の大きさの形状に賦形した成形物として使用することができる。この場合、成形物の形状は、適宜のものが取り得るが、運搬や取り扱いの便宜上、例えば、円筒状、角筒状、球状などが選ばれる。

さらに、本発明の気泡吹き込み手段である上記組成物は、熔融亜鉛浴中で消失しない被覆材料により、一部を露出して被覆した形態で使用する事が好ましい。かかる被覆した形態でメッキ浴液中に浸漬させることにより、組成物は即座に分解、発泡することがないので、気泡発生量の程度、時間などの制御が容易になる。この場合、被覆材料で被覆し露出面積を変えることにより、組成物の分解が調節され、気泡発生量の制御ができ、所定の気泡発生量を長時間にわたって行うことが可能になる。

上記被覆材料としては、熔融亜鉛浴中に溶解、分解などにより消失しないものが好ましい。この場合には、組成物は常に所定の面積を被覆材料にて被覆されることになるので、所定の気泡発生量を長時間にわたって行うことが可能になる。しかし、被覆材料としては、その一部が徐々に溶解、分解または脆化していくものであっても、急激でない場合には、気泡発生量は実質上変化させることなく持続できる。

かかる被覆材料としては、天然または合成の各種のものが使用できるが、熔融または熱分解の速度やそれにより発生するガスなどの亜鉛浴に対する影響からセルロースからなる紙材が好ましい。被覆材料の厚みは、上記のように、気泡発生量の持続時間にも影響するが、好ましくは、0.1～50 mm、特に5～20 mmが良好である。

実施例

以下に、本発明の亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去方法及び装置の実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

実施例 1

本実施例は、(株)ガルバ興業三原工場の熔融亜鉛メッキ浴槽の実ラインにて行った。亜鉛メッキ浴槽は、幅2 m、奥行17 m、深さ3.4 mの鉄製の箱型形状を有し、メッキ浴槽は、常時メッキ浴液量750トンを保有していた。また、メッキ浴槽の底板上には、材料鉄の亜鉛による腐食を防止するために、常法により厚み約10 cmの熔融鉛層が設けられ、その上には、塊状化したボトムドロス

の約10cmの層が堆積していた。

ボトムドロスの除去装置としては、図1に示した形態の装置を使用した。かかる装置は、幅1.1m、奥行1.1mの正方形横断面、高さ3.05mの角型筒状体であった。筒状体の底部の対向する両側壁には、メッキ浴液が流通できる開口（高さ30cm×幅100cm）が設けられていた。また、気泡吹き込み手段として、外部からホースにより導入された不活性ガス（ヘリウムとアルゴンとの混合ガス）の下方に向けた気泡吹き出し口10個が底から10cmの位置に設けられ、更に、底から40cmの位置に亜鉛・アルミニウム合金インゴット（組成：亜鉛30%、アルミニウム70%）54kgを浮上しないように網状体に収納して保持させた。また、筒状体の底部から約100cmの高さの中間部には、その横断面が幅40cm、奥行40cmに絞られており、この部分には、直径2.0cmの開口が周囲にわたって4箇所設けられていた。

上記除去装置内に収納されたアルミニウム量は、メッキ浴槽のボトムドロスをトップドロスに転換するのに必要とされるアルミニウムと、亜鉛メッキ浴に含まれるアルミニウム濃度である0.002～0.005%を維持するための補給アルミニウム量との合計であり、以下の式に従って算定された。

即ち、亜鉛・アルミニウム合金量（kg）＝〔投入亜鉛量（トン）×0.8＋ボトムドロス除去量（kg）×0.03〕／0.7

上記式中、0.8は、メッキ浴液中のアルミニウム濃度を維持するために必要なアルミニウム量を算出する係数であり、実際の投入亜鉛量に対するアルミニウム使用量のデータから統計的手法により決定した。また、0.03は、ボトムドロスの平均組成が亜鉛：97%、鉄：3%であることから、ボトムドロスからトップドロスへの転換に要するアルミニウム量は、ボトムドロス中の鉄とほぼ当量であるとの理論によるものである。

かくして、除去装置に装着される亜鉛・アルミニウム合金量は、投入亜鉛量を10トン／2日、ボトムドロス除去量を1,000kg／回として、 $(10 \times 0.8 + 1000 \times 0.03) / 0.7 = 54 \text{ kg}$ とした。また、かかる亜鉛・アルミニウム合金量は、亜鉛メッキ浴液中で30分間で徐々に溶解する量である。

上記のボトムドロスの除去装置を亜鉛メッキ浴槽の一方の端部に沈降させて配置させた。この場合、除去装置に設けた前記気泡吹き出し口が、メッキ浴槽の底部に堆積するボトムドロス層の下側に位置するようにさせた。かくして、除去装置内の気泡吹き出し口より上記不活性ガスを吹き出すことにより、ボトムドロスに対して気泡を吹き込んだ。

このようにして、ボトムドロスに対して気泡を吹き込みながら、亜鉛メッキ槽の他端部に向かって連続的に移動させた。移動速度は、 0.53 m/分 であり、30分で亜鉛メッキ槽の一方端から他端に移動させた。かかる移動に要する30分の時間は、除去装置中に装着された亜鉛・アルミニウム合金がメッキ浴液中で溶解する時間と同じである。上記気泡の吹き込みにより、メッキ浴槽の底部に堆積していた塊状のボトムドロスが粉粒状化して浮上し、アルミニウムと反応により生じたかなりの量のメッキ浴面に観察された。メッキ浴面に浮上したトップドロスは、人手により容易に除去できた。

かかる除去作業を定期的に3回/週の頻度で6ヶ月の連続テストを実施し、このテストの実施前とこのテスト実施する過程における亜鉛メッキ槽の状態を調べた。この結果を図4及び図5に示す。図4は、実施例の亜鉛メッキ浴液におけるアルミニウム濃度分布を示すグラフであり、図5は、実施例における亜鉛メッキ浴のドロス汲み上げ回数、メッキ製品のドロス疵発生回数、亜鉛原単位の推移を示すグラフである。

かかる図4及び図5からわかるように、ボトムドロスの除去作業が行われた結果、実施例においては、亜鉛メッキ浴液中のアルミニウム濃度、亜鉛メッキ浴液の組成はきわめて均一で安定した状態に維持することができた。また、亜鉛メッキ槽におけるドロス汲み上げ回数は激減し、かつ亜鉛原単位は、メッキされる鋼材重量あたりの亜鉛消費量は、従来に比べて改善され、平均 8 kg/トン 減少させることができた。

実施例2

インゴットとし、亜鉛—アルミニウム合金インゴットの代わりに、純アルミニウム金属インゴット 16.2 kg を使用し、かつ気泡吹き込み手段として、内部

に発泡剤組成物を収納し、両端が開口したセルローズ紙円筒管（直径90 mm、長さ200 mm）2本を使用した。また、除去装置は、メッキ浴槽中を連続的に移動させるのではなく、1個所に3分間ずつ停止させるというメッキ浴槽中を断続的に移動させて行った。これ以外は、実施例1と同様にして実施した。

なお、発泡剤組成物は、重炭酸ナトリウム（平均粒径が $2\mu\text{m}$ ）3 kgとベンゼンスルホンヒドラジド（平均粒径が $2\mu\text{m}$ ）7 kgとの水を媒体とする混練物を、上記の円筒管に収納できるように成形した成形物であった。また、該成形物を収納した円筒管は、除去装置の底部に水平に保持され、除去装置がメッキ浴槽に浸漬され場合に、円筒管の両端部がボトムドロス層の下側に位置するように配置された。

その結果、亜鉛メッキ浴液におけるアルミニウム濃度分布、亜鉛メッキ浴槽におけるドロス汲み上げ回数については、実施例1とはほぼ同様の結果が得られたが、亜鉛原単位は、メッキされる鋼材重量あたりの亜鉛消費量は、平均10 kg/トン減少させることができ、実施例1に比較して、さらに改善することができた。また、この実施例2の場合には、高価な亜鉛・アルミニウム合金の代わりに安価な純アルミニウム金属インゴットを使用できたことに加えて、インゴットの重量も約30%に軽減できた。

発明の産業上の利用可能性

本発明によれば、熔融亜鉛メッキ浴槽における浴液組成を実質上ほとんど変化させることなく、簡便な構造で且つ低コストで効率的なドロス除去を行うことができる熔融亜鉛メッキ浴における新規なボトムドロスの除去方法および装置が提供される。

本発明による場合、亜鉛メッキ浴液中のボトムドロスはトップドロスに転換されて効率的に除去され、かつアルミニウム濃度、亜鉛メッキ浴液の組成は均一で安定した状態にて維持することができるので、メッキ製品の仕上がり状態は改善され、その品質は大きく向上する。また、亜鉛メッキ浴槽におけるドロス汲み上げ回数は激減するので、危険なドロス等の汲み上げ作業を減少でき、メッキ浴槽

の安全操業にも貢献する。更には、メッキされる鋼材重量あたりの亜鉛消費量としての亜鉛原単位は低下し、経費節減も可能になる。

請求の範囲

1. 熔融亜鉛メッキ浴槽中を連続的又は断続的に除去装置を移動させ、熔融亜鉛メッキ浴槽における、亜鉛と鉄との合金を主体とするボトムドロスを除去する方法において、上記除去装置は、頂部及び底部に開口部を有し、底部に気泡吹き込み手段を有し、中段部に金属アルミニウム含有インゴットを保持する筒状体からなっており、該除去装置を熔融亜鉛メッキ浴液中に浸漬し、前記気泡吹き込み手段により、前記ボトムドロスに対して気泡を吹き込んで該ボトムドロスを気泡とともに装置内を浮上させ、該浮上させたボトムドロスを金属アルミニウム含有インゴットと反応させて亜鉛とアルミニウムとの合金を主体とするトップドロスに転換して浮上させ、該浮上したトップドロスを取り除くことを特徴とする熔融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去方法。

2. 前記筒状体の高さが、熔融亜鉛メッキ浴の深さよりも小さく、前記ボトムドロスから転換したトップドロスを含むメッキ浴液を筒状体装置の頂部開口部から熔融亜鉛メッキ浴液中に排出させ、循環する請求の範囲1に記載のボトムドロスの除去方法。

3. 前記筒状体の高さが、熔融亜鉛メッキ浴の深さよりも大きく、前記ボトムドロスから転換したトップドロスを含むメッキ浴液を筒状体内に循環させる請求の範囲1に記載のボトムドロスの除去方法。

4. 頂部及び底部に開口部を有し、底部に気泡吹き込み手段を有し、中段部に金属アルミニウム含有インゴットを保持する筒状体からなり、かかる筒状体を、熔融亜鉛メッキ浴液中に連続的又は断続的に移動可能に浸漬して配置し、前記気泡吹き込み手段により、亜鉛と鉄との合金を主体とするボトムドロスに対して気泡を吹き込んで該ボトムドロスを気泡とともに筒状内を浮上させ、該浮上させたボトムドロスを金属アルミニウム含有インゴットと反応させて亜鉛とアルミニウム

との合金を主体とするトップドロスを転換して浮上させ、浮上したトップドロスを取り除くようにしたことを特徴とする溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去装置。

5. 前記金属アルミニウム含有インゴットが位置する上方の筒状体中間部の横断面積が、下部及び上部における横断面積に比べて小さくなっており、前記中間部近傍に開口を有し、該開口からメッキ浴液が筒状体内部に導入されるようにした請求の範囲4に記載の溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去装置。

6. 前記気泡吹き込み手段が、溶融亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する無機化合物10～90質量部と、溶融亜鉛メッキ浴の温度以下にて熱分解して発泡する含窒素有機化合物90～10質量部とを含む組成物である請求の範囲4または5に記載の溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去装置。

7. 前記組成物が溶融亜鉛メッキ浴にて消失しない被覆材料により、一部を露出して被覆されている請求の範囲6に記載の溶融亜鉛メッキ浴槽のボトムドロスの除去装置。

図 1

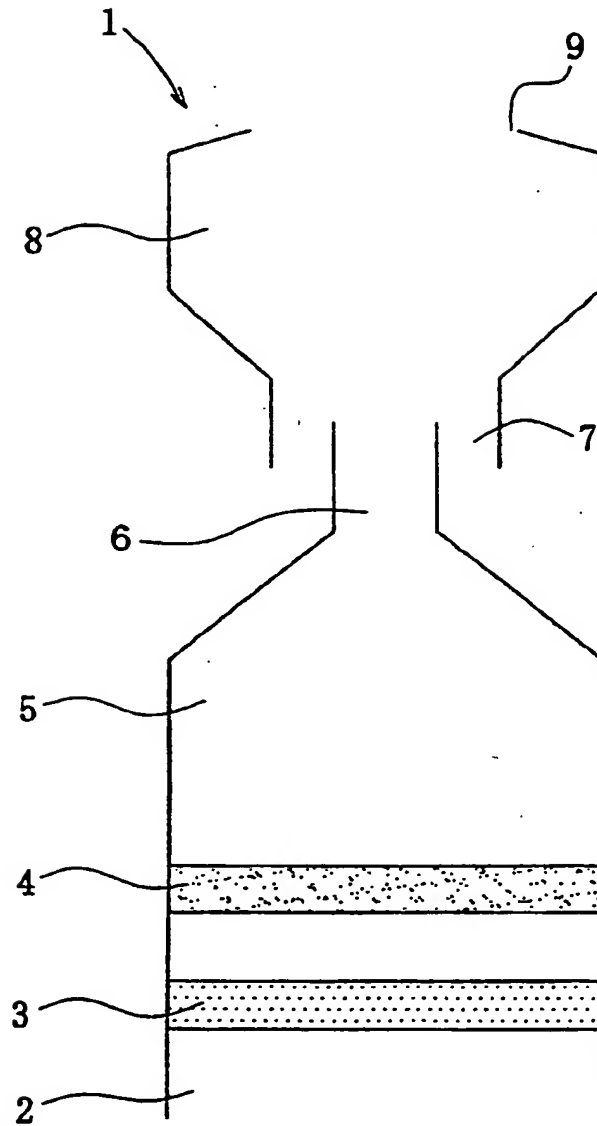


図 2

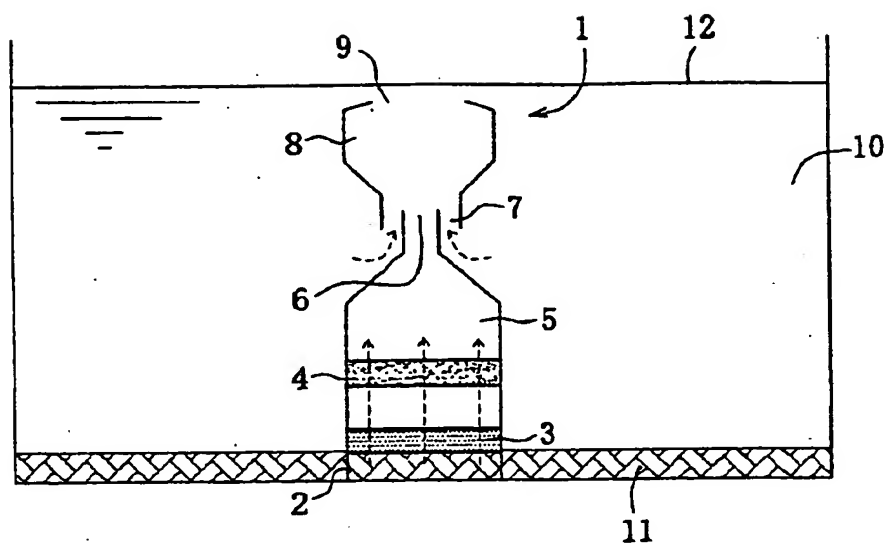


図 3

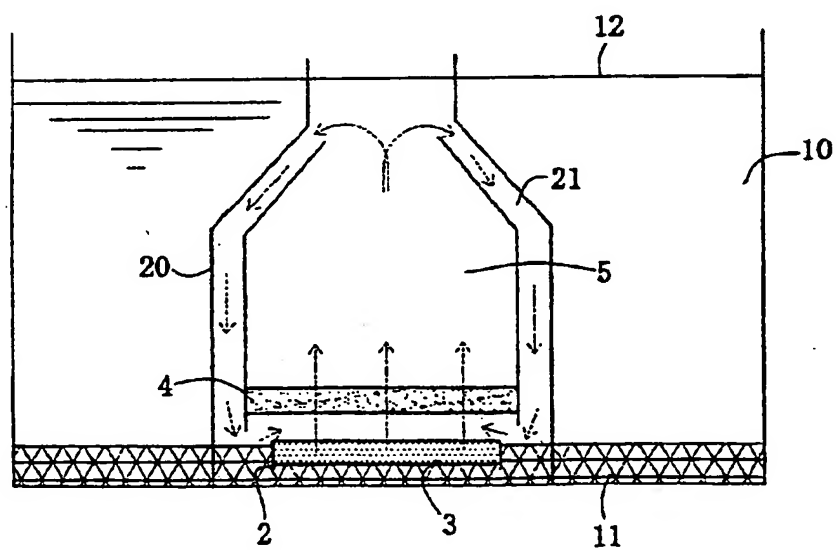


図 4

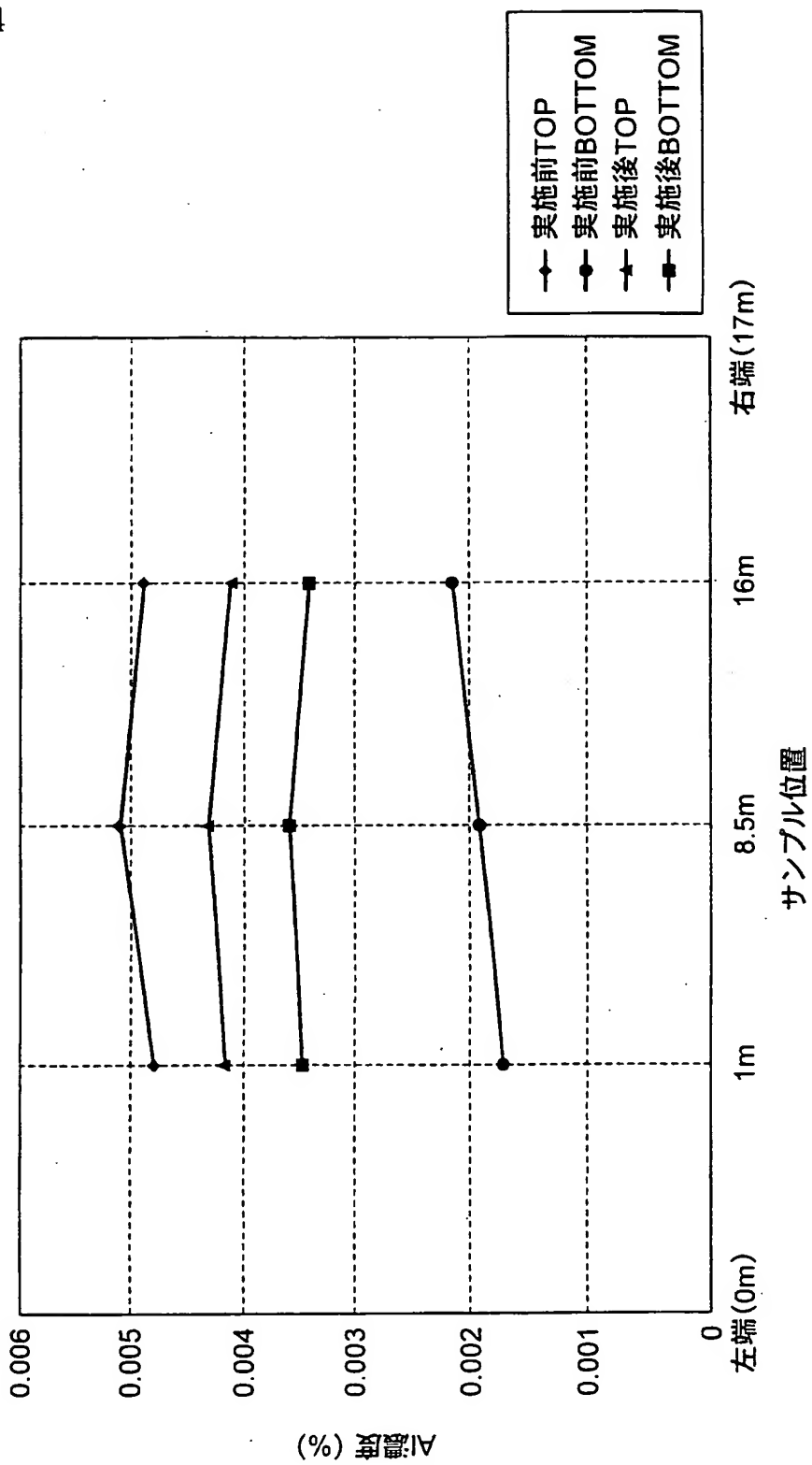
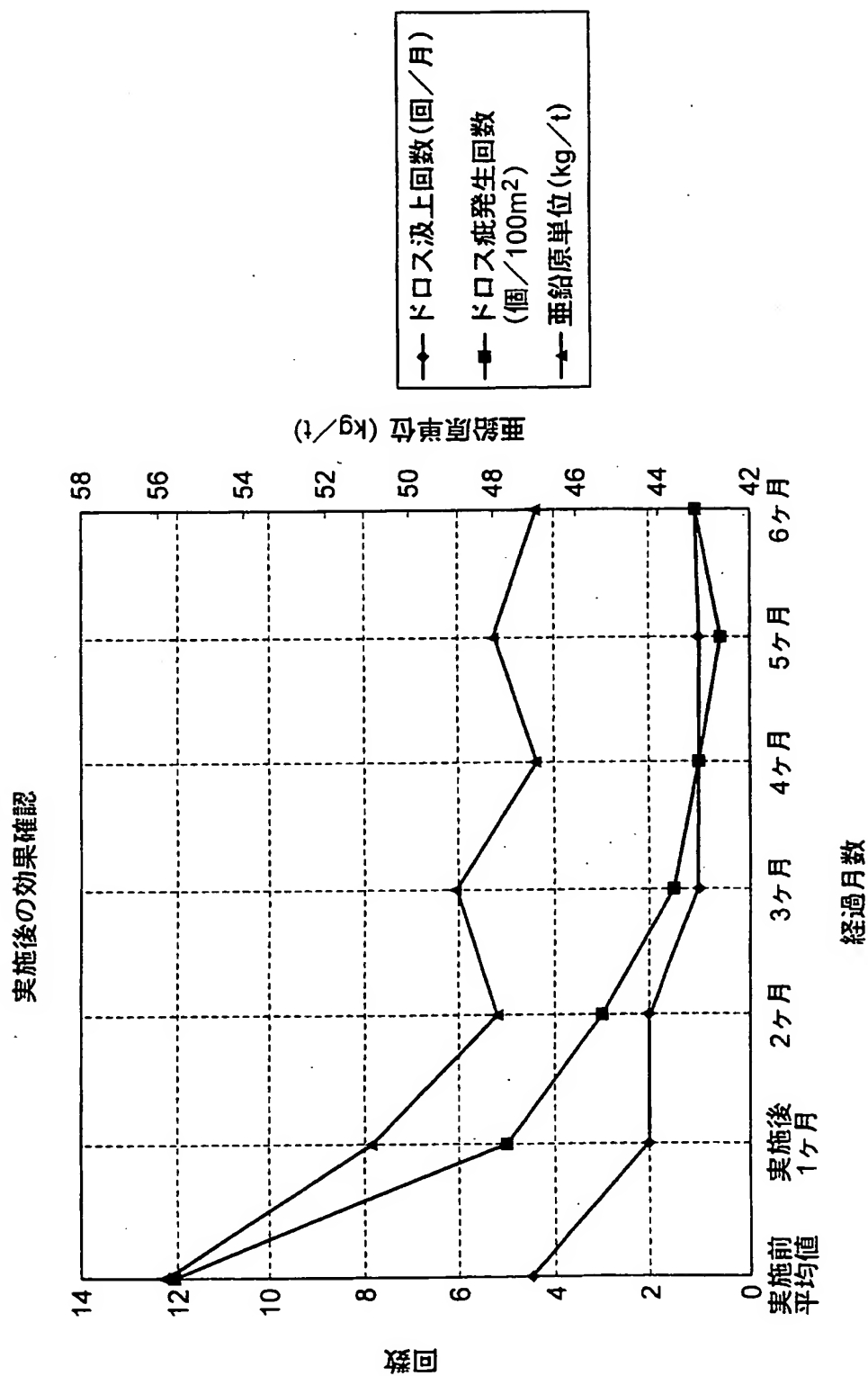


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-346642, A (NKK Corporation), 02 December, 1992 (02.12.92) (Family: none)	1-7
A	JP, 3-277755, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 09 December, 1991 (09.12.91) (Family: none)	1-7
A	JP, 9-316620, A (Kawasaki Steel Corporation), 09 December, 1997 (09.12.97) (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 18 April, 2001 (18.04.01)

Date of mailing of the international search report
 01 May, 2001 (01.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C2/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C2/00-2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-346642, A (日本鋼管株式会社) 2. 12月. 1992 (02. 12. 92) (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 3-277755, A (住友金属工業株式会社) 9. 12月. 1991 (09. 12. 91) (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 9-316620, A (川崎製鉄株式会社) 9. 12月. 1997 (09. 12. 97) (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 04. 01

国際調査報告の発送日

01.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

印

4E

8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3423